

SÉRIE A, N° 2954

N° D'ORDRE :

3826

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LÉON AUDIER

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ε -GLYCOLS DIACÉTYLÉNIQUES
CONJUGUÉS SYMÉTRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 novembre 1956 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT *Président.*

KASTLER ... } *Examineurs.*
WIEMANN ... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1957

SÉRIE A, N° 2954

N° D'ORDRE :

3826

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LÉON AUDIER

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ε -GLYCOLS DIACÉTYLÉNIQUES
CONJUGUÉS SYMÉTRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 novembre 1956 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT *Président.*

KASTLER ... } *Examineurs.*
WIEMANN ... }

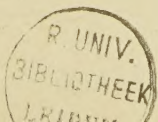
PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1957



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHBORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.)
R. LÉVY	T	Physiologie comparée.	M ^{me} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	TRELLIER	T	Physique du Globe.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	AUDUBERT	T	Électrochimie.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
JOB	T	Chimie générale.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	THIERY	T	Mécanique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	QUELET	T	Chimie organique.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	CAIGNARD	T	Géophysique appliquée
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	JUNG	T	Pétrographie.
M ^{me} JOLIOT-CURIE..	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	TRILLAT	T	Chimie physique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	WIEMANN	T	Chimie (M.P.C.).
CABANNES	T	Recherches physiques.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	VASSY		Physique de l'atmosphère
PRÉVOST	T	Chimie organique.	DESTOUCHES		Théories physiques.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
WYART	T	Minéralogie.	HOCART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	MAY		Biologie animale (P.C.B.)
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
PIVETEAU	T	Géologie.	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FORBET	T	Calcul des probabilités.
FAVARD	T	Mécanique générale.	SCHWARTZ	T	Méthode mathématique de la Physique.
COULOMB	T	Physique du Globe.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.)	MALAVARD	T	Aviation.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
P. DRACH	T	Zoologie.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
KASTLER	T	Physique.	BÉNARD		Chimie (P.C.B.).
EPHROSSI	T	Génétique.	BUYAT		Botanique (E.N.S.).
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
LUCAS	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
ARNULF	T	Optique appliquée.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
M. MORAND	T	Physique.	CHADEFAUD		Botanique.
SOLEILLET	T	Physique.	DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M ^{lle} LE BRETON		Physiologie générale.
DANJON	T	Astronomie.	SALEM		Mathématiques générales.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	ESCLANGON	T	Physique (P.C.B.).
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	LELONG	T	Mathématiques générales.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
PETIT	T	Biologie maritime.	FRESMANN		Topologie algébrique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	FRANÇOIS		Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	GLANGEAUD		Géographie physique et Géologie dynamique.
			GODEMENT		Mathématiques (M.P.C.).
			PISOT		Calcul des probabilités.
			E. ROCH		Géologie.
			SCHATZMANN		Astrophysique.
			TERMIER		Paléontologie stratigraphique.
			ZAMANSKY		Mathématiques générales.

Secrétaire Général C. MOSIER.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES DUPONT

Directeur honoraire de l'Ecole Normale Supérieure
Commandeur de la Légion d'Honneur

Hommage de profonde reconnaissance

A MA MÈRE

A MA FEMME

A MES ENFANTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

J'ai effectué ce travail dans les laboratoires de chimie de l'Ecole Normale Supérieure. J'ai pu le mener à bien grâce aux conseils éclairés de M. le Professeur Dupont auquel j'exprime ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont également à MM. les Professeurs Kastler et Wiemann qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Ma reconnaissance va encore à tous ceux qui m'ont aidé dans cette tâche : à M. Dulou dont l'érudition bibliographique m'a été d'un secours extrême ; à M. Guy, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, qui a fait effectuer les spectres infra-rouges dont l'étude m'a grandement facilité l'identification des produits obtenus ; à tous ceux qui m'ont apporté leur collaboration (micro-analyse, spectre Raman et ultra-violet, dactylographie...) et enfin à l'ensemble des collègues qui ont su créer cette atmosphère de collaboration grâce à laquelle chaque travail individuel porte malgré tout l'empreinte de la collectivité des chercheurs du laboratoire.

RECHERCHES SUR LES ϵ -GLYCOLS DIACÉTYLÉNIQUES CONJUGUÉS SYMÉTRIQUES

Par LÉON AUDIER

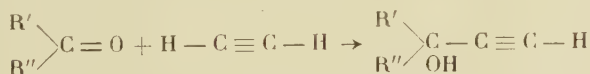
INTRODUCTION

L'étude des alcools acétyléniques s'est révélée d'une grande importance tant sur le plan théorique que sur le plan pratique.

Cette importance se trouve accrue quand le corps peut facilement être préparé, en particulier quand on peut l'obtenir directement à partir de l'acétylène, par condensation de ce carbure avec les aldéhydes et les cétones.

La condensation des composés carboxylés avec l'acétylène a été largement utilisée pour la préparation des glycols acétyléniques et il est avantageux, au laboratoire et pour obtenir les glycols, d'utiliser les composés organo-magnésiens.

Mais si l'on veut obtenir le mono-alcool il est préférable d'opérer la condensation par action de la potasse sur l'acétylène en présence de certains solvants anhydres ou de faire agir l'acétylène sur une solution de sodium dans l'ammoniaque liquide.



On obtient alors un alcool acétylénique vrai :

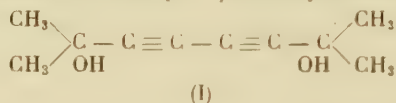
Celui-ci peut facilement se doubler, en particulier par oxydation de son dérivé cuivreux, pour donner un glycol diacétylénique conjugué dans lequel les deux fonctions alcooliques sont en position ϵ :



Je me suis proposé l'étude de certaines propriétés de l'un de ces glycols : celui où $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$.

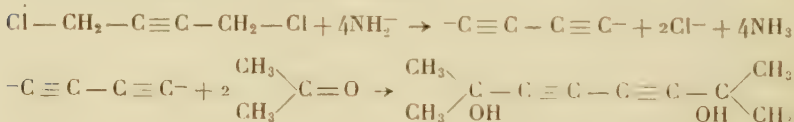
La préparation de ce glycol est déjà connue :

On peut utiliser la méthode générale qui vient d'être exposée en condensant l'acétone et l'acétylène, soit en présence de la potasse anhydre pulvérisée dans le méthylal ou l'éther ⁽¹⁾, soit par le sodium dans l'ammoniaque liquide ⁽²⁾. Le méthylbutynol ainsi obtenu est doublé (Zal'kind et Aizikovitch) ⁽³⁾ par oxydation de son dérivé cuivreux ; et on obtient le diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 :



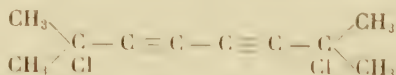
Ce glycol a également été obtenu par condensation de l'acétone et du diacétylène ⁽⁴⁾.

Armitage, Jones et Whiting l'ont obtenu en appliquant leur méthode générale de préparation des diacétyléniques conjugués par le dichloro-1,4 butyne ⁽⁵⁾, en faisant réagir ce corps sur l'acétone en présence d'amidure de sodium dans l'ammoniaque liquide, réaction qu'ils expriment de la façon suivante :



Enfin Lebedeva a constaté la formation de ce glycol au cours de la réduction électrolytique du méthylbutynol ⁽⁶⁾.

Peu de travaux ont été effectués sur ce corps : Gversiteli et Tskhadadze ⁽⁷⁾ ont étudié l'action de l'acide chlorhydrique concentré. Ils ont obtenu deux dérivés dichlorés, l'un stable de formule :



l'autre se polymérise facilement et ayant pour formule :



⁽¹⁾ FAVORSKY, *Chem. Zentr.*, 1934, **2**, 2488.

⁽²⁾ K. N. CAMPBELL, B. K. CAMPBELL et L. T. EBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2882.

⁽³⁾ Y. S. ZAL'KIND et M. A. AIZIKOVICH, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1937, **7**, 227 ; *Chem. Abstr.*, 1937, **31**, 4283.

⁽⁴⁾ W. CHODRIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, *C. R.*, 1954, **239**, 885.

⁽⁵⁾ J. B. ARMITAGE, E. H. R. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1951, **44**, 1952, 1993.

⁽⁶⁾ A. I. LEBEDEVA, *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1944, **42**, 70 ; *Chem. Abstr.*, 1945, **39**, 4287.

⁽⁷⁾ I. M. GVERSITELI et G. V. TSKHADADZE, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1949, **49**, 1315 ; *Chem. Abstr.*, 1950, **44**, 1022.

Zal'Kind et Melteva ont montré que l'action du brome était très complexe et conduisait généralement à des mélanges indistillables desquels ils n'ont pu isoler avec certitude des composés définis⁽⁸⁾.

Enfin certains travaux ont également été effectués sur l'hydrogénation de ce glycol soit catalytiquement⁽³⁾ ⁽⁹⁾, soit par voie électrolytique⁽⁶⁾ ⁽¹⁰⁾. Je donne dans la deuxième partie de ce travail un bref exposé des résultats obtenus dans ce domaine.

J'ai repris l'étude de ce glycol et je me suis limité à l'étude de quelques propriétés des fonctions alcooliques ou acétyléniques.

Dans la première partie j'ai étudié l'hydratation. Cette réaction ne m'a pas donné la dicétone attendue, mais j'ai obtenu un corps isomère du corps initial dans lequel les fonctions alcooliques ont disparu. J'ai établi que le corps obtenu possédait un noyau tétrahydrofuro-furanique et j'ai étudié quelques-unes de ses propriétés.

L'étude de l'hydrogénation constitue la deuxième partie. L'emploi de catalyseurs sélectifs m'a permis d'arrêter l'hydrogénation à différents stades intermédiaires et de préparer ainsi des glycols éthyléniques ou diéthyléniques. J'ai obtenu des mélanges d'isomères stéréochimiques que je me suis efforcé de séparer.

Enfin, dans la dernière partie, j'ai étudié la déshydratation des glycols obtenus par hydrogénation. La déshydratation totale m'a fourni des polyènes ; j'ai pu, d'autre part, réaliser une semi-déshydratation et j'ai obtenu des alcools mono ou di-éthyléniques qui, avec leur chaîne en C_8 et leurs deux groupements méthyl en 2 et 7 sont très voisins des alcools pseudo-terpéniques et sont, comme eux, odorants.

PREMIÈRE PARTIE

J'ai effectué l'hydratation du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 par l'emploi classique d'une solution sulfurique de sulfate de mercure.

J'ai obtenu :

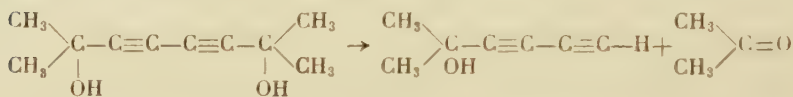
- 1° Un liquide jaune bouillant à 58° sous 15 mm (Rdt = 7 p. 100).
- 2° Une fraction principale passant à 114°-115° sous 15 mm (Rdt = 50 p. 100).
- 3° Des produits de queue, visqueux, passant à des températures variables (Rdt = 15 p. 100).
- 4° Des produits indistillables (25 p. 100).

(⁸) Y. S. ZAL'KIND et N. M. MELTEVA, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1948, **18**, 990 ; *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 130.

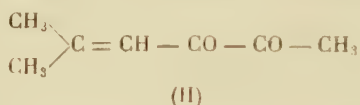
(⁹) Y. S. ZAL'KIND et L. F. CHELPANOVA, *J. Gen. Chem.*, 1951, **21**, 1173 ; *Chem. Abstr.*, 1952, **46**, 1969.

(¹⁰) A. I. LEBEDEV, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1951, **21**, 1825 ; *Chem. Abstr.*, 1952, **46**, 3427.

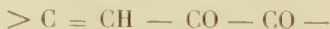
1. La fraction de tête est un liquide jaune à odeur pénétrante de formule $C_7H_{10}O_2$. — La présence de ce corps, provenant visiblement de la dégradation du glycol en C_{10} , s'explique par la propriété de celui-ci, signalée par Zal'kind et Aizikovich ⁽¹¹⁾, de se dissocier sous l'action de divers corps suivant le mécanisme inverse de la condensation de l'acétone sur un acétylénique :



L'alcool diacétylénique ainsi formé s'hydraterait sous l'influence du réactif mercurique pour donner le produit en C_7 obtenu, auquel les faits suivants permettent d'attribuer la formule :



1° Le spectre d'absorption présente deux maxima dans l'ultra-violet à 260 m μ ($\epsilon = 5\,920$) et à 432 m μ ($\epsilon = 21$). Ces maxima pourraient être caractéristiques du chromophore :



Très peu d'exemples d'un tel chromophore sont connus ; on peut citer le cas de l'acétylflavogénine, où le même chromophore, dans un cycle, donnerait un maximum à 267-269 m μ ($\epsilon = 3\,700$) et à 440 m μ ($\epsilon = 27$) ⁽¹²⁾ [cf. aussi la norfriedélinédione, comportant le même chromophore dans un cycle à 5 chaînons ($\lambda = 280$ m μ ; $\epsilon = 11\,000$) ⁽¹³⁾].

2° Le spectre infra-rouge présente deux raies de même intensité respectivement à 1 713 cm^{-1} et 1 678 cm^{-1} qu'on peut attribuer aux deux fonctions cétoniques conjuguées et une raie plus intense à 1 611 cm^{-1} attribuable à la liaison éthylénique dont la fréquence se trouve abaissée par l'effet de la conjugaison.

3° L'indice d'acétyle est nul.

4° Une molécule d'hydroxylamine se fixe rapidement et une seconde beaucoup plus lentement (plus de trois semaines).

5° La dinitro-2,4 phénylhydrazine donne une mono-dinitro-2,4 phénylhydrazone orangée. F : 153°.

6° Les réactifs des aldéhydes sont sans action et l'ozoneolyse donne de l'acétone et pas d'aldéhyde formique.

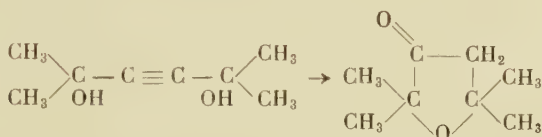
⁽¹¹⁾ Y. S. ZAL'KIND et M. A. AIZIKOVICH, *J. Gen. Chem.*, 1939, **9**, 961 ; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 8569.

⁽¹²⁾ H. HEDEGUS, C. TAMM et T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 1955, **38**, 98.

⁽¹³⁾ L. RUZICKA, O. JEGER et P. RINGNES, *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 972.

II. La fraction principale est un liquide légèrement jaune de formule $C_{10}H_{14}O_2$. — Sa composition brute est donc identique à celle du glycol initial.

L'effet du sulfate mercurique a conduit à une simple isomérisation et ce résultat est à rapprocher de celui signalé par G. Dupont dans le cas de la pinacone acétylénique que le réactif mercurique isomérisé en céto-tétrahydrofurane (¹⁴) :



Nous avons, en effet, affaire ici à une isomérisation du même ordre :

1° Le spectre Raman montre que les liaisons acétyléniques ont disparu. Par contre, deux bandes sont apparues, l'une assez forte à $1\,632\text{--}1\,654\text{ cm}^{-1}$, l'autre moyenne entre $1\,542$ et $1\,573\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre ultra-violet présente deux maxima à $240\text{ m}\mu$ ($\varepsilon = 6\,900$) et à $303\text{ m}\mu$ ($\varepsilon = 14\,820$).

2° Les deux fonctions alcooliques ont disparu (indice d'acétyle nul et faible absorption présentée par le spectre infra-rouge dans la région de $3\text{ }\mu$). D'autre part, une ozonolyse ne fournit ni acétone, ni aldéhyde formique, ce qui exclut la déshydratation avec formation de doubles liaisons.

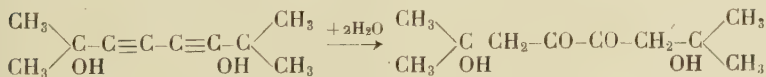
3° Des fonctions éther-oxyde sont présentes car l'acide ferrocyanhydrique donne un abondant précipité gélatineux.

4° L'absence des dérivés caractéristiques des fonctions cétoniques rend très probable l'absence de ces fonctions.

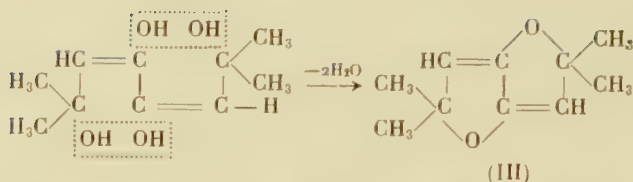
5° Par contre, la présence de doubles liaisons est montrée par la facilité d'oxydation à l'aide du permanganate de potassium et l'absorption d'hydrogène en présence de palladium ou de platine.

L'hypothèse la plus logique qui se présente ici est d'admettre qu'une molécule d'eau s'est fixée sur chacune des liaisons acétyléniques avec formation d'un glycol-dicétone. Celui-ci perdrait ensuite deux molécules d'eau qui se formeraient aux dépens des groupements OH des fonctions alcooliques et des formes énoliques des cétones.

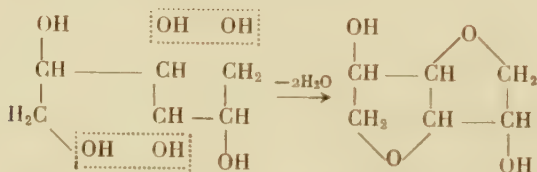
Cette hypothèse s'exprimerait par les réactions suivantes donnant naissance à un tétraméthyl (2, 2, 5, 5) dihydrofurofurane (3, 2-b) :



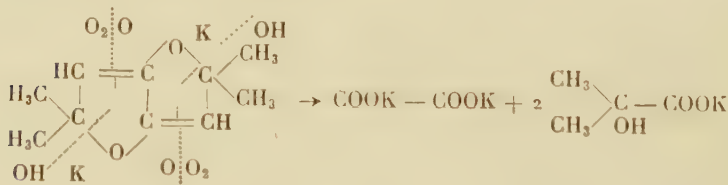
(¹⁴) G. DUPONT; *Ann. Chem.*, 1913, 30, 485.



La réaction, analogue à celle qui a été constatée dans le cas de la pinacone acétylénique, serait par ailleurs comparable à celle signalée par Montgomery et Wiggins ⁽¹⁵⁾, relative à la déshydratation du sorbitol qui donne un dérivé présentant un squelette tétrahydrofurfuranique :



La formule adoptée pour le corps (III) est bien conforme aux propriétés énoncées et j'en ai achevé l'identification par une dégradation permanganique qui a donné naissance aux acides oxalique et oxyisobutyrique suivant le schéma :



Ce noyau furofuranique paraît peu stable et l'un de ses cycles tend à s'ouvrir ; c'est ce que montre l'action prolongée des réactifs des cétones : un dosage par oximation a montré une action très lente de l'hydroxylamine. Au bout d'un mois une molécule du corps a fixé 3/4 de molécule d'hydroxylamine.

Cette tendance à l'ouverture est confirmée par l'hydrogénation : ce corps fixe à froid une molécule d'hydrogène par molécule en présence de palladium sur sulfate de baryum, l'absorption s'arrête également à ce stade si on opère en présence de platine en milieu alcoolique ; mais en milieu acétique on observe que le corps peut fixer, quoique difficilement, 4 molécules d'hydrogène, la vitesse de réaction devenant beaucoup plus faible après fixation d'une molécule.

(15) R. MONTGOMERY et L. F. WIGGINS, *J. Chem. Soc.*, 1946, 90.

1° Le produit obtenu après fixation d'une molécule d'hydrogène est légèrement verdâtre à odeur pénétrante.

$E_{b_{14}} = 94^{\circ}\text{--}95^{\circ}$. L'analyse lui assigne la formule $C_{10}H_{16}O_2$.

Dans le spectre Raman on relève deux fortes bandes, respectivement à $1\,590\text{--}1\,610\text{ cm}^{-1}$ et $1\,695\text{--}1\,715\text{ cm}^{-1}$.

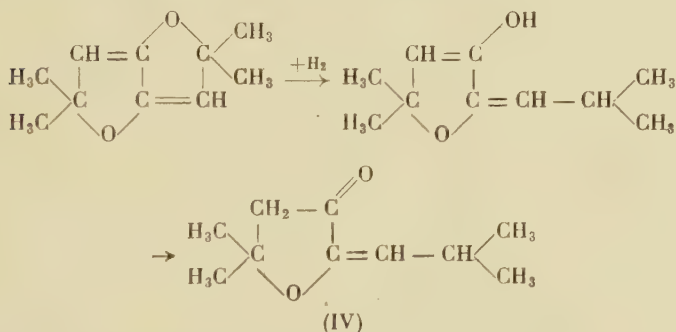
Le spectre ultra-violet présente un maximum pour $265\text{ m}\mu$ ($\varepsilon = 12\,100$).

Il est analogue à celui du produit de tête mais le maximum est plus aigu.

Le spectre infra-rouge présente une absorption intense à $5,93$; $6,30$; $8,60$; $10,26\text{ m}\mu$.

Ces trois spectres correspondent à l'existence d'une cétone α -éthylénique.

Il est logique d'admettre que l'hydrogénation a provoqué l'ouverture de l'un des noyaux :



Cette ouverture du noyau furanique par hydrogénation est analogue à celle obtenue par hydrogénation du 3,6-anhydroglucose ⁽¹⁵⁾.

La formation d'une cétone éthylénique est confirmée par l'action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine qui conduit à une mono-dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge. $F : 181^{\circ}\text{--}182^{\circ}$. L'analyse lui attribue la formule $C_{16}H_{20}O_5N_4$.

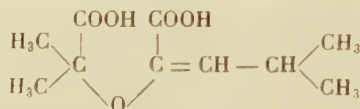
Le spectre ultra-violet de cette dinitro-2,4 phénylhydrazone présente un maximum d'absorption à $388\text{ m}\mu$ ($\varepsilon = 26\,300$) qui correspond bien à la dinitro-2,4 phénylhydrazone d'une cétone α -éthylénique ⁽¹⁶⁾.

D'autre part, cette cétone donne un précipité gélatineux avec l'acide ferrocyanhydrique, ce qui rend probable la présence d'une fonction éther-oxyde confirmée par ailleurs par la raie $8,6\text{ m}\mu$ du spectre infra-rouge.

J'ai enfin effectué une dégradation permanganique de ce corps qui m'a donné les acides oxy-isobutyrique, oxalique et isovalérianique,

(16) E. A. BRAUDE et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1945, 498.

tandis qu'un important dégagement gazeux a été observé au cours de l'acidification. Cette dégradation s'interprète en admettant d'abord la coupure de la forme énolique avec formation du diacide :

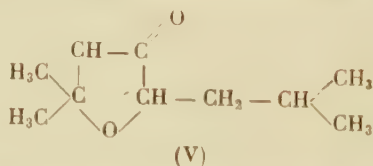


Celui-ci, par hydrolyse, donne l'acide oxy-isobutyrique et un acide cétonique peu stable se dégradant en acide isovalérianique, ce qui a été vérifié.

2° Quand on fixe sur le furo-furane III plus de 2 atomes d'hydrogène, on obtient un mélange de plusieurs corps. Le produit obtenu après fixation de 4 atomes d'hydrogène distille sous 11 mm de 80° à 105° sans qu'on observe de palier, et on retrouve une fraction importante du cétio-furane (IV).

L'action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine sur la fraction passant à 80°-85° a donné une dinitro-2,4 phénylhydrazone jaune-orangé (F : 99°-100°) à laquelle l'analyse assigne la formule $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4$.

Le spectre ultra-violet de cette dinitro-2,4 phénylhydrazone présente un maximum à 357 mμ ($\epsilon = 22\,450$), qui montre que l'on a affaire à la dinitro-2,4 phénylhydrazone d'une cétone saturée : il s'agit du corps de formule :



3° Une hydrogénation plus poussée provoque l'ouverture du noyau. Le produit obtenu quand la vitesse d'hydrogénation est devenue très faible correspond à une fixation un peu inférieure à 8 atomes d'hydrogène. Le produit distille sans palier sous 13 mm de 85° à 130°.

Les fractions de tête donnent une dinitro-2,4 phénylhydrazone jaune ; les produits de queue, visqueux, sont probablement constitués par le glycol correspondant.

III. Fractions de queue des produits d'hydratation. — Les deux produits précédemment étudiés ayant été éliminés des produits d'hydrolyse par entraînement à la vapeur d'eau, on extrait par l'éther le produit non entraîné. L'éther évaporé abandonne un produit très visqueux. Celui-ci, distillé sous 14 mm, donne entre 120° et 140° une fraction qui, déshydratée par chauffage en présence d'acide oxalique, fournit un corps identique à la fraction principale. Au-dessus de 140° passe un corps extrêmement visqueux, probablement constitué par des produits de polymérisation.

DEUXIÈME PARTIE

J'ai étudié, dans cette deuxième partie, l'hydrogénation catalytique du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7.

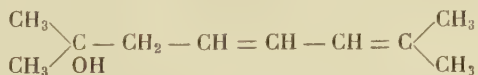
Les renseignements que nous possédons sur l'hydrogénation de deux triples liaisons conjuguées sont assez confus. Les différents auteurs signalent généralement une brusque diminution de la vitesse d'hydrogénation quand le corps a fixé 4 atomes d'hydrogène par molécule. Zal'Kind et Gversiteli ⁽¹⁷⁾ ont observé cette variation dans l'hydrogénation du bis [hydroxy cyclopentyl] biacétylène en présence du palladium colloïdal et ils pensent avoir obtenu le diène correspondant. Un résultat analogue est obtenu par Zal'Kind et Iremadze ⁽¹⁸⁾ dans l'hydrogénation du di-tolyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 par le palladium colloïdal, tandis que le platine donnait une hydrogénation régulière jusqu'à fixation de 8 atomes d'hydrogène. Le diacétylène a également été hydrogéné en butadiène ⁽¹⁹⁾.

Les travaux les plus importants dans ce domaine ont été réalisés par Kuhn et Wallenfels ⁽²⁰⁾ qui ont préparé une série de glycols diéthyléniques en partant des glycols diacétyléniques mais sans s'attarder à leur étude.

En ce qui concerne plus particulièrement l'hydrogénation du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 deux séries de travaux ont été effectuées :

1° Lebedeva a obtenu par hydrogénation électrolytique ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾ :

a) 30 à 40 p. 100 du corps de formule :



b) 15 à 18 p. 100 de cristaux qui seraient un mélange de deux constituants, l'un de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, l'autre de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

2° Zal'Kind et Chelpanova ⁽⁹⁾ ont étudié l'hydrogénation catalytique par le noir de platine et par le palladium colloïdal.

⁽¹⁷⁾ Y. S. ZAL'KIND et I. M. GVERSITELI, *J. Chem. U.R.S.S.*, 1939, **9**, 972 ; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 8569.

⁽¹⁸⁾ Y. S. ZAL'KIND et IREMAZDE, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1948, **18**, 1855.

⁽¹⁹⁾ Brevet américain, 1931, 1777600.

⁽²⁰⁾ R. KUHN et WALLENFELS, *Ber.*, 1938, **71**, 1889.

⁽²¹⁾ A. I. LEBEDEVA, *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1944, **42**, 70 ; *Chem. Abstr.*, 1945, **39**, 4287.

⁽²²⁾ A. I. LEBEDEVA, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1951, **21**, 1825 ; *Chem. Abstr.*, 1952, **46**, 3427.

a) L'hydrogénation par le noir de platine leur a permis de fixer 8 atomes d'hydrogène par molécule. Ils ont obtenu un mélange constitué par 70 p. 100 de glycol saturé et 30 p. 100 d'un liquide huileux constitué en grande partie par le glycol :

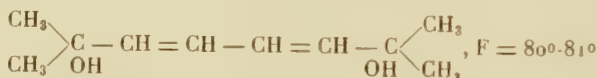


En hydrogénant totalement le même glycol diacétylénique, Zal'Kind et Aizikovitch ⁽³⁾ avaient obtenu uniquement le glycol saturé, en utilisant comme catalyseur le palladium sur sulfate de baryum.

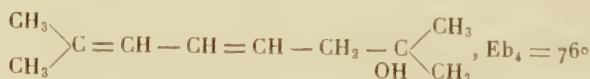
b) Dans l'hydrogénation par le palladium colloïdal ils ont tenté de séparer les produits intermédiaires.

En arrêtant l'hydrogénation après fixation de 6 atomes d'hydrogène, ils ont obtenu un mélange ayant la composition suivante :

25 p. 100 de :



35 à 40 p. 100 de :



25 p. 100 de produit initial et des traces de glycol saturé.

Les auteurs ne signalent aucune trace de produit correspondant à la fixation de 6 atomes d'hydrogène quoiqu'ils aient observé un brusque ralentissement de la vitesse d'hydrogénation à ce stade.

En arrêtant l'hydrogénation après fixation de 4 atomes d'hydrogène, ils n'ont obtenu que les mêmes produits avec un rendement moindre et une récupération plus importante du produit initial.

D'après ces différents travaux l'hydrogénation du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 paraît donc complexe.

J'ai repris l'étude de l'hydrogénation de ce glycol en recherchant des catalyseurs plus sélectifs : j'ai utilisé le nickel de Raney, le palladium sur sulfate de baryum et le palladium de Lindlar ⁽²³⁾. Avec les deux premiers j'ai obtenu une fixation régulière et fortement exothermique jusqu'à absorption de 6 atomes d'hydrogène puis la vitesse d'hydrogénation diminue brusquement pour s'annuler à 8 H : la courbe d'hydrogénation est formée par deux droites d'inclinaisons nettement différentes. Avec le palladium de Lindlar j'ai une diminution de la vitesse d'hydrogénation qui est progressive jusqu'à fixation de 6 atomes d'hydrogène puis l'absorption s'arrête.

⁽²³⁾ LINDLAR, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 446.

Hydrogénation complète. — J'ai opéré l'hydrogénation totale en utilisant le nickel de Raney. J'ai obtenu, avec un rendement pratiquement quantitatif le glycol saturé (VI).

Hydrogénation partielle en présence du palladium de Lindlar. — En arrêtant l'hydrogénation après fixation de 2 atomes d'hydrogène, j'ai obtenu un mélange constitué par 50 p. 100 de produit initial et 50 p. 100 d'un liquide sirupeux identique à celui que fournira la fixation de 4 atomes d'hydrogène.

Si on arrête l'absorption d'hydrogène après fixation de ces 4 atomes on obtient :

1° Un corps cristallisant dans l'eau en belles paillettes nacrées (VII).

Rendement : 18 p. 100. F. : 139°-140°.

L'analyse lui attribue la formule $C_{10}H_{18}O_2$.

C'est le glycol de formule :



Sa température de fusion élevée laisse présumer qu'il s'agit de l'isomère trans-trans.

La présence de deux doubles liaisons conjuguées est confirmée par le spectre ultra-violet qui présente un maximum d'absorption pour $\lambda = 235 \text{ m}\mu$; $\varepsilon = 22\,400$.

Une microhydrogénation en présence de noir de platine a montré qu'une molécule de ce corps fixe 4 atomes d'hydrogène.

Le spectre infra-rouge ne révèle aucune absorption dans la région de $1\,650 \text{ cm}^{-1}$: la molécule doit donc admettre un centre de symétrie.

Je n'ai pu toutefois réaliser la condensation de ce diène avec l'anhydride maléique ou la naphtoquinone-1,4.

2° 70 p. 100 d'un liquide visqueux distillant à 81°-84° sous 2/10 de millimètre.

L'analyse lui attribue également la formule $C_{10}H_{18}O_2$ (VIII).

C'est donc un isomère ou un mélange d'isomères du corps précédent.

Le spectre ultra-violet présente un maximum d'absorption à $227 \text{ m}\mu$ ($\varepsilon = 4\,580$).

Cette diminution du coefficient d'absorption quand on passe de la forme trans-trans à la forme cis-cis a déjà été observée par Crombie ⁽²⁴⁾ sur les décadiènes-2,4 ol-1.

Enfin, en continuant l'hydrogénation jusqu'à arrêt de celle-ci, on constate que le corps a fixé 6 atomes d'hydrogène.

(24) CROMBIE, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1007.

J'ai alors obtenu :

1° 15 p. 100 d'un corps fondant à 85°-86°.

Recristallisé dans l'eau, il donne un hydrate fondant à 56°-57°.

L'analyse est conforme à la formule $C_{10}H_{20}O_2$.

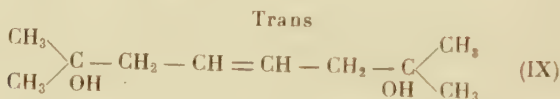
Il est parfaitement transparent dans l'ultra-violet.

Son spectre Raman présente une raie à 1 672 cm^{-1} qui décèle la présence d'un composé éthylénique trans.

Le spectre infra-rouge présente une absorption à 970 cm^{-1} , ce qui confirme la nature trans du composé éthylénique, mais aucune absorption n'est observée vers 1 650 cm^{-1} . Ceci est une présomption pour une symétrie de la molécule.

Effectivement, j'ai caractérisé dans les produits de dégradation par ozonolyse, l'hydroxy- β -isovaléraldéhyde.

Le corps a pour formule :



2° 70 p. 100 d'un corps fondant vers 45°. Très soluble dans les solvants usuels, il m'a été impossible d'en retirer un corps rigoureusement pur.

L'analyse lui assigne la formule $C_{10}H_{20}O_2$ (X).

Son spectre infra-rouge présente une absorption attribuable à une double liaison, à 1 640 cm^{-1} .

Dans les produits de l'ozonolyse j'ai caractérisé l'hydroxy- β -isovaléraldéhyde.

Il s'agit donc de l'isomère cis du corps précédent.

3° 10 p. 100 de diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7.

Hydrogénation partielle en présence du palladium sur sulfate de baryum. — Si on arrête l'hydrogénation après fixation de 2 H on peut récupérer les 2/3 du produit initial.

En arrêtant l'hydrogénation après absorption d'un volume d'hydrogène correspondant à 4 H on obtient, à côté de 15 p. 100 du corps initial, 35 p. 100 de diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7. Le reste est constitué par un solide à bas point de fusion qui doit être constitué surtout par le diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7.

Il y a donc, en présence de palladium, fixation simultanée de 4 et de 6 atomes d'hydrogène. Je n'ai toutefois pas observé, avec ce catalyseur, la formation de l'isomère fondant à 139°-140°.

Enfin, en fixant 6 atomes d'hydrogène, j'ai obtenu les 2 isomères du diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7 dans la proportion de 20 p. 100 pour l'isomère trans et 65-70 p. 100 pour l'isomère cis.

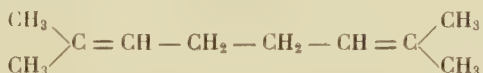
En résumé, si le palladium sur sulfate de baryum et le palladium de Lindlar donnent sensiblement les mêmes résultats quand on

fixe 6 H, ce dernier catalyseur se montre plus sélectif pour la fixation de 4 H et donne alors un mélange de glycols diéthyléniques isomères tandis que le premier catalyseur donne dans ces conditions un mélange du corps initial, de glycols diéthyléniques et de glycols éthyléniques.

TROISIÈME PARTIE

L'hydrogénation catalytique du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 m'a permis d'isoler un certain nombre de glycols saturés, éthyléniques ou diéthyléniques. Dans cette troisième partie j'ai étudié la déshydratation partielle ou totale de ces glycols.

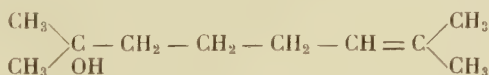
1. **Déshydratation du diméthyl-2,7 octane diol 2,7.** — La déshydratation de ce corps par l'acide oxalique a été réalisée par Petrov et Sanin ⁽²⁵⁾ qui obtinrent, avec un rendement de 66 à 80 p. 100, un diène auquel ils attribuèrent la formule :



Ce même corps avait été obtenu par Bouvet ⁽²⁶⁾ par action de la pyridine sur la dichlorhydrine du diméthyl-2,7 octane diol-2,7.

Friedrich Ebel et Herbert Friederich ⁽²⁷⁾ ont obtenu, en chauffant ce glycol à l'autoclave, un mélange de décadiènes et de décenols dont la structure n'a pas été étudiée.

Enfin, Walter Franke ⁽²⁸⁾ a obtenu, sans préciser le rendement, par chauffage du glycol avec différents acides, l'alcool éthylénique :



Par chauffage pendant plusieurs heures avec SO_4H_2 à 1 p. 100 il a obtenu, à côté de cet alcool, le diméthyl-2,7 octadiène-2,6.

J'ai repris l'étude de la déshydratation du diméthyl-2,7 octane diol-2,7 par action de l'acide oxalique.

1° **Semi-déshydratation du diméthyl-2,7 octane diol-2,7.** — En chauffant sous pression réduite le glycol à 150° avec 15 p. 100 de son poids

⁽²⁵⁾ A. D. PETROV et P. S. SANIN, *J. Gén. Chem. U.R.S.S.*, 1939, **9**, 2129.

⁽²⁶⁾ BOUVET, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1915, **47**, 203.

⁽²⁷⁾ F. EBEL et H. FRIEDERICH, *Chem. Abstr.*, 1951, **45**, 8547.

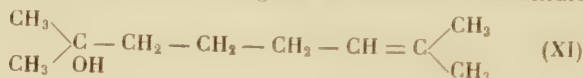
⁽²⁸⁾ W. FRANKE, *Chem. Abstr.*, 1953, **47**, 2195.

d'acide oxalique, j'ai obtenu, avec un rendement de 65 p. 100, le mono-alcool éthylénique qui distille au fur et à mesure qu'il se forme.

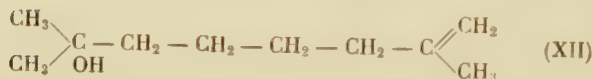
L'analyse est conforme à la formule $C_{10}H_{20}O$.

$E_{b_{13}} = 93^{\circ}\text{--}94^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,449$; odeur agréable.

Le corps obtenu est un mélange de deux alcools de formules :



et :



Ceci résulte des faits suivants :

a) Le spectre Raman présente une raie assez forte à $1\,679\text{ cm}^{-1}$ qu'il faut attribuer à la forme isopropylidénique et une raie plus faible à $1\,656\text{ cm}^{-1}$ attribuable à la forme méthylénique ⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾.

b) Le spectre infra-rouge montre deux raies dues à la vibration $\text{C} = \text{C}$ à $1\,680\text{ cm}^{-1}$ et $1\,655\text{ cm}^{-1}$ ainsi que deux autres raies caractéristiques à 882 cm^{-1} et 832 cm^{-1} .

On attribue généralement les raies $1\,680\text{ cm}^{-1}$ et 832 cm^{-1} à la forme isopropylidénique et les raies $1\,655\text{ cm}^{-1}$ et 882 cm^{-1} à la forme méthylénique ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾ ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾.

c) Par ozonolyse, j'ai observé la formation simultanée d'aldéhyde formique et d'acétone. Un dosage du corps XII par micro-ozonolyse (méthode Dœuvre-Naves) ⁽³⁶⁾ ⁽³⁹⁾ donne 97 p. 100 comme résultat.

d) Par hydrogénation catalytique, le corps fixe exactement une molécule d'hydrogène par molécule, mais, en présence du nickel de Raney ou du palladium sur sulfate de baryum, on observe un brusque ralentissement de la vitesse d'hydrogénation après fixation de 30 p. 100 de la quantité théorique. Ceci doit correspondre au pourcentage de la forme (XII) dans le mélange. Effectivement, en arrêtant l'hydrogénation à ce stade, le spectre infra-rouge du produit obtenu montre que les raies $1\,655\text{ cm}^{-1}$ et 882 cm^{-1} ont presque complètement disparu.

» **Diméthyl-2,7 octanol-2.** — L'hydrogénation catalytique du mélange des deux alcools XI et XII fournit un corps unique : le diméthyl-2,7 octanol-2 (XIII).

⁽²⁹⁾ FINKEF, BRAUN, WIEGARD, QUIGGLE, McCORMICK et RANK, *Anal. Chem.*, 1947, 19, 700.

⁽³⁰⁾ HEIGL, BLACK et DUBENBOSTEL, *Ann. Chem.*, 1949, 21, 556.

⁽³¹⁾ TUOT, LECOMTE et LORILLARD, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, 241, 586.

⁽³²⁾ THOMPSON et TORKINGTON, *Proc. Roy. Soc.*, 1945, 184.

⁽³³⁾ ANDERSON et ZEYBRIED, *Anal. Chem.*, 1948, 20, 999.

⁽³⁴⁾ H. W. THOMPSON et D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1412.

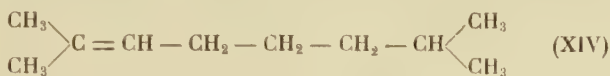
⁽³⁶⁾ DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 612.

⁽³⁹⁾ Y. R. NAVES, *Helv. Chim. Acta*, 1949, 32, 1151.

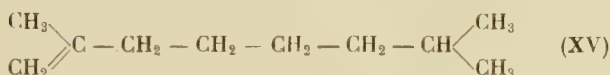
L'analyse est conforme à la formule $C_{10}H_{22}O$.

$$Eb_{11} = 86^{\circ}; n_D^{20} = 1,431.$$

Ce corps a été déshydraté par l'acide oxalique. Cette réaction fournit un mélange des deux carbures éthyléniques de formules :



et :



$$\text{Rendement : 80 p. 100. } Eb_{763} = 158^{\circ}\text{-}160^{\circ}; n_D^{20} = 1,428.$$

L'analyse correspond à la formule $C_{10}H_{20}$.

La présence simultanée des deux formes est prouvée par le spectre infra-rouge qui présente encore les raies 1 680, 1 655, 882 et 832 cm^{-1} .

Un dosage par micro-ozonolyse donne 24 p. 100 pour la proportion de la forme XV.

Le mélange fixe, par hydrogénation catalytique, deux atomes d'hydrogène par molécule et, en présence du nickel de Raney, on observe un brusque ralentissement de la vitesse d'hydrogénation quand le corps a fixé 28 p. 100 de la quantité théorique, ce qui doit également correspondre au pourcentage de la forme XV.

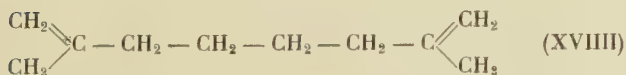
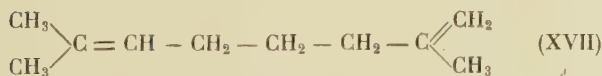
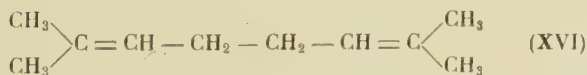
Le corps obtenu par hydrogénation complète correspond à la formule $C_{10}H_{22}$ du diméthyl-2,7 octane (XIX).

$$Eb_{763} = 160^{\circ}\text{-}161^{\circ}; n_D^{20} = 1,415.$$

3° Déshydratation complète du diméthyl-2,7 octane diol-2,7. — Par chauffage pendant 3 heures avec 15 p. 100 d'acide oxalique, j'ai obtenu, avec un rendement de 80 p. 100, un corps distillant à 55°-57° sous 16 mm.

L'analyse est conforme à la formule $C_{10}H_{18}$, $n_D^{20} = 1,450$.

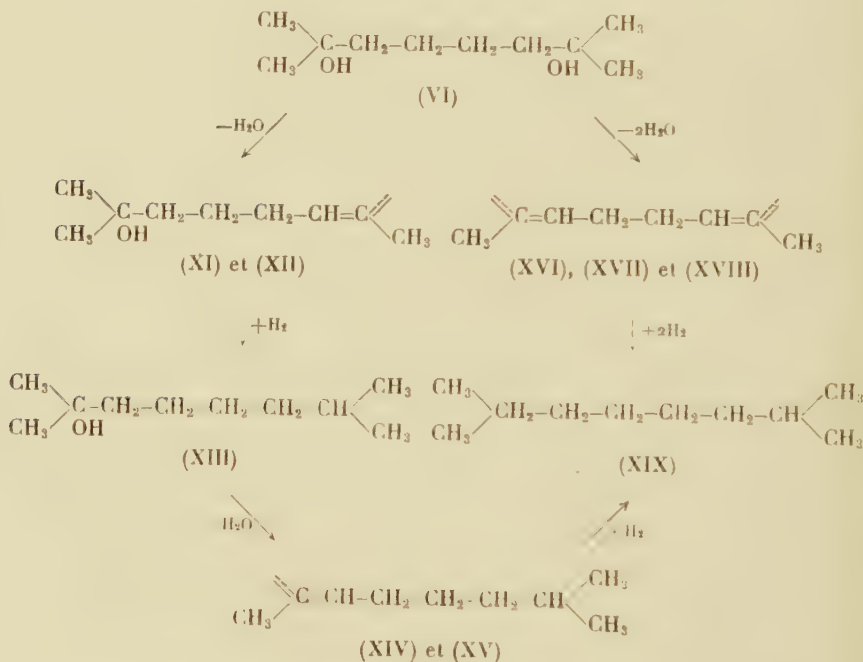
D'après les résultats précédents il est logique d'admettre que nous avons affaire à un mélange de 3 carbures de formules :



sensiblement dans les proportions respectives de 50 p. 100, 40 p. 100 et 10 p. 100. La présence de ces différentes formes est confirmée par le spectre infra-rouge qui présente les 4 raies citées plus haut et leurs proportions sont conformes aux résultats de la micro-ozonolyse.

Par hydrogénation catalytique, ce mélange fixe 4 atomes d'hydrogène en donnant encore le diméthyl-2,7 octane.

Les résultats relatifs à la déshydratation du diméthyl-2,7 octane diol-2,7 sont résumés dans le tableau suivant :



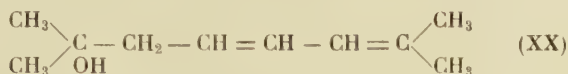
II. Déshydratation du diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7. — 1° *Semi-déshydratation du cis.* — Le glycol est chauffé vers 120°-140° en présence de 15 p. 100 de son poids d'acide oxalique sec sous 13 mm. J'ai obtenu, avec un rendement de 60 p. 100, un alcool diéthylénique d'odeur agréable.

L'analyse est conforme à la formule $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Il s'agit donc d'un isomère du linalol et du géraniol.

$$\text{Eb}_{15} = 65^{\circ}-67^{\circ}; n_D^{20} = 1,460.$$

Hydrogéné catalytiquement en présence de platine, ce corps fixe 4 atomes d'hydrogène par molécule.

Ce corps est en réalité un mélange de deux alcools de formules :



Ceci est prouvé par les faits suivants :

a) Le spectre ultra-violet présente deux maxima d'absorption pour $\lambda = 0,237 \mu$; $\varepsilon = 1060$ et $\lambda = 0,279 \mu$; $\varepsilon = 885$.

Ceci établit la présence d'une double liaison conjuguée.

b) Dans le spectre infra-rouge on relève deux fortes raies à 882 cm^{-1} et 1655 cm^{-1} dont nous avons vu, à propos du diméthyl-2,7 octène-7 ol-2 qu'elles étaient dues au groupement $\text{>C} = \text{CH}_2$. En outre, on

trouve deux raies plus faibles à 1670 et 822 cm^{-1} dues à la double liaison $\text{>C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ dont les fréquences caractéristiques sont abaissées par l'effet de la double liaison conjuguée. Enfin, 2 raies faibles à 1620 et 1640 cm^{-1} sont probablement dues à la double

liaison $\text{>C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ conjuguée avec la précédente.

c) Un dosage de $\text{C} = \text{CH}_2$ par micro-ozonolyse a donné 14 p. 100 comme pourcentage de la forme XXI.

2° **Semi-déshydratation du trans.** — Ce glycol se déshydrate plus difficilement que son isomère : chauffé en présence de 15 p. 100 de son poids d'acide oxalique il ne se déshydrate que vers 160° - 170° . Il est nécessaire de maintenir une pression de l'ordre de 50 mm pour distiller le mono-alcool au fur et à mesure de sa formation tout en évitant la distillation du glycol initial.

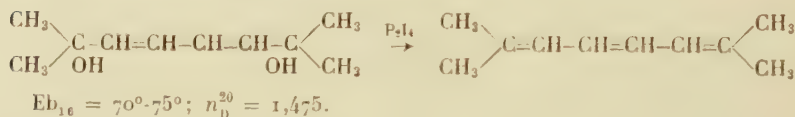
La température d'ébullition varie sensiblement au cours de la distillation. On recueille la fraction qui, sous 18 mm, passe entre 90° et 95° . Rendement 40 p. 100.

L'analyse est conforme à la formule $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. $n_D^{20} = 1,480$.

Les propriétés optiques présentent les mêmes caractéristiques que celles de son isomère : le spectre ultra-violet présente deux maxima d'absorption pour $\lambda = 237 \text{ m}\mu$ et $\lambda = 280 \text{ m}\mu$. Le spectre infra-rouge présente les mêmes raies caractéristiques.

3° **Déshydratation totale.** — Comme cela était prévisible, une déshydratation totale du diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7 par l'acide oxalique a provoqué une abondante polymérisation du produit formé. J'ai pu réaliser cette déshydratation par l'oxychlorure de phosphore en pré-

sence d'un excès de pyridine, mais cette préparation doit donner un mélange de 3 diméthyl-2,7 octatriènes. Je pense avoir obtenu le triène conjugué pur en utilisant la méthode de Kuhn et Wallenfels⁽²⁰⁾ qui consiste à enlever, par action de l'iodure de phosphore, deux groupements OH au glycol diéthylénique :



Le spectre infra-rouge présente deux fortes raies à 1 682 et 1 650 cm^{-1} et une raie plus faible à 1 622 cm^{-1} .

III. Déshydratation du diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7. — J'ai déshydraté ce corps par action de l'oxychlorure de phosphore en présence d'un excès de pyridine.

J'ai recueilli la fraction qui passe à 70°-75° sous 17 mm. $n_D^{20} = 1,490$.

Le spectre infra-rouge présente une raie très intense à 1 650 cm^{-1} , deux raies moyennes à 1 682 et 1 622 cm^{-1} et une raie très faible à 1 582 cm^{-1} .

Le spectre ultra-violet présente 3 raies à 271, 281 et 290 $\text{m}\mu$, la plus intense étant la seconde. La position de cette raie est en accord avec l'application de la règle de Woodward⁽²¹⁾ relative au diméthyl-2,7 octatétrène-1,3,5,7 (284 $\text{m}\mu$).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PREMIÈRE PARTIE

Hydratation du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 (I). — 40 g de glycol sont dissous dans l'eau bouillante ; on ajoute alors une solution chaude de 14 g de sulfate de mercure dissous dans 300 cm^3 d'eau auxquels on a ajouté 7 cm^3 d'acide sulfurique.

Un abondant précipité rouge se forme aussitôt. On maintient à 80° en agitant mécaniquement ; le précipité disparaît au bout de 15 minutes. Le liquide est alors jaune et légèrement trouble. On continue encore à agiter 1/2 heure à la même température.

(21) R. B. WOODWARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64.

On procède alors à un entraînement à la vapeur d'eau jusqu'à ce que l'eau entraînée cesse d'être jaune. Le distillat est extrait à l'éther. Celui-ci, séché et évaporé, abandonne un liquide huileux jaune, que l'on distille. Sous 15 mm on obtient 3 g d'un produit de tête jaune distillant à 58° et 20 g d'un liquide jaune pâle distillant à 114° - 115° .

L'eau du ballon d'entraînement est neutralisée par CO_3K_2 ce qui provoque un abondant précipité noir. Le liquide est extrait à l'éther ; celui-ci laisse par évaporation un produit visqueux pesant 16 g qui, distillé sous 14 mm, commence à passer à 120° , puis la température monte progressivement tandis que le distillat est de plus en plus visqueux.

La fraction recueillie entre 120° et 140° est constituée par un liquide jaune clair de viscosité moyenne ; chauffée avec 15 p. 100 d'acide oxalique sec et distillée sous 13 mm, elle donne un produit passant à 113° identique au précédent.

Quant à la fraction recueillie au-dessus de 140° , elle est constituée par un liquide brun extrêmement visqueux.

MÉTHYL-5 HEXÈNE-4 DIONE-2,3 (II) :

$$\text{Eb}_{15} = 58^\circ; n_D^{20} = 1,465.$$

Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ p. 100 : C, 66,64 ; H, 7,99. — Tr. : C, 66,85 ; H, 8,16. Dinitro-2,4 phénylhydrazone. F : 151° - 153° .

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$ p. 100 : C, 50,98 ; H, 4,61 ; N, 18,29. — Tr. : C, 50,62 ; H, 4,49 ; N, 18,61.

Spectre ultra-violet : présente deux maxima ; l'un pour $\lambda = 432 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 21$; l'autre pour $\lambda = 260 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 5\,920$.

Spectre infra-rouge (fig. 1).

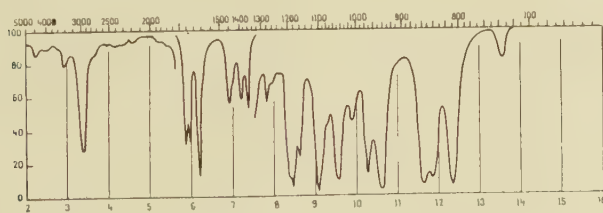


Fig. 1. — Spectre infrarouge de $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

TÉTRAMÉTHYL-2,2,5,5-DIHYDROFUROFURANE-(3,2, b) (III) :

$$\text{Eb}_{15} = 114^\circ\text{-}115^\circ; n_D^{20} = 1,529.$$

Calculé pour $C_{10}H_{14}O_2$ p. 100 : C, 72,29; H, 8,43. — Tr. : C, 72,41; H, 8,66.

Spectre ultra-violet : maxima d'absorption pour $\lambda = 240 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 6\,900$ et pour $\lambda = 303 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 14\,820$.

Spectre infra-rouge (fig. 2).

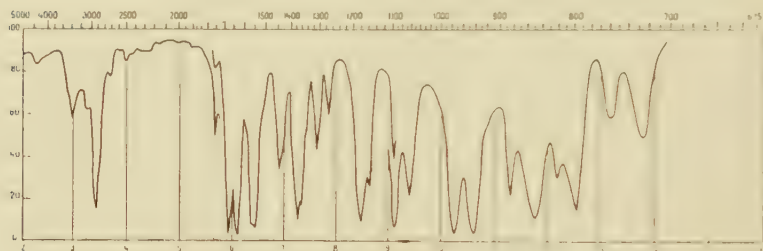


Fig. 2. — Spectre infra-rouge de III.

Dégradation permanganique : 15 g de permanganate de potassium sont dissous dans 500 cm^3 d'eau. On refroidit par la glace et on agite mécaniquement tandis que l'on verse progressivement 4 g du corps à oxyder.

On essore ; le liquide est incolore. Le gâteau de bioxyde de manganèse est lavé à l'eau chaude et essoré à nouveau.

La solution obtenue est concentrée sous pression réduite jusqu'à 150 cm^3 . Elle est lavée à l'éther qui n'abandonne par évaporation qu'un faible résidu jaunâtre.

On ajoute une solution de 2,7 g de chlorure de calcium ; on a un précipité blanc très fin que l'on recueille sur verre fritté. On le traite par SO_4H_2 à 10 p. 100 à froid. On filtre pour séparer SO_4Ca ; on évapore le filtrat qui laisse un résidu blanc qui est repris par l'éther. Celui-ci, par évaporation, donne des cristaux subissant la fusion aqueuse à 99° pour donner un solide se sublimant à 150° . Ces cristaux décolorent le permanganate sulfurique à 60° seulement : c'est l'acide oxalique.

Le filtrat obtenu après addition de CaCl_2 est fortement concentré, filtré et acidifié par SO_4H_2 à 10 p. 100 jusqu'à virage au rouge Congo.

Il est extrait à l'éther qui abandonne un liquide fortement visqueux cristallisant lentement au dessiccateur. Recristallisé dans le benzène, il donne des cristaux fondant à 79° , température de fusion de l'acide oxy-isobutyrique. Ce corps donne avec l'anhydride acétique un ester qui, recristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 60° , qui est la température de fusion de l'acétate de l'acide oxy-isobutyrique.

α -DIMÉTHYL α' -ISOBUTYLIDÈNE β' -CÉTOTÉTRAHYDROFURANE. — Le produit obtenu par hydrogénation de (III) a l'analyse suivante :

Calculé pour $C_{10}H_{16}O_2$ p. 100 : C, 71,43; H, 9,52. — Tr. : C, 71,49; H, 9,65.

Mono-dinitro-2,4 phénylhydrazone : F : 181°-182°.

Calculé pour $C_{16}H_{20}O_5N_4$ p. 100 : C, 55,13; H, 5,79; N, 16,13. — Tr. : C, 54,93; H, 5,91; N, 16,06.

Cette dinitro-2,4 phénylhydrazone présente dans l'ultra-violet un maximum d'absorption pour $\lambda = 388 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 26\,300$.

Spectre Raman de (IV). Le nombre entre parenthèses indique l'intensité sur 10 :

454 (1), 600 (2), 616 (2), 698 (1), 746 (1), 832 (1), 859 (1), 892 (1), 1 068-1 084 (B2), 1 121 (2), 1 151-1 171 (B2), 1 125 (1), 1 280 (1), 1 336 (1), 1 434-1 473 (B1), 1 590-1 610 (B8), 1 695, 1 715 (B6).

Spectre infra-rouge (fig. 3).

Dégradation permanganique : 18,8 g de permanganate de potassium sont dissous dans 600 cm^3 d'eau. On refroidit par la glace et on agite mécaniquement en versant lentement 5 g de produit.

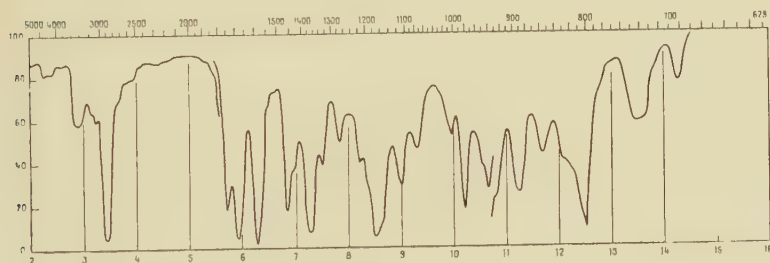


Fig. 3. — Spectre infra-rouge de (IV).

La quantité de permanganate correspond à la rupture de deux doubles liaisons. Le produit a, à la fin, l'aspect d'une gelée rose ; on l'abandonne une nuit à la température ordinaire. Par essorage on obtient un liquide incolore. On ajoute une solution de chlorure de calcium qui donne un précipité blanc que l'on recueille sur verre fritté. Ce précipité est traité par SO_4H_2 à 10 p. 100, ce qui provoque un important dégagement gazeux.

On filtre et extrait à l'éther. Celui-ci donne par évaporation des cristaux baignant dans une substance huileuse. On étend ces cristaux sur des plaques poreuses, on recristallise dans très peu d'eau et on obtient des cristaux d'acide oxalique.

Le filtrat obtenu après filtration sur verre fritté est concentré, puis

acidifié par SO_4H_2 à 10 p. 100 jusqu'à virage au rouge Congo. On extrait à l'éther, sèche et évapore ; on obtient un liquide à odeur désagréable dont on fait l'ester para-bromo-phénacyle. Une recristallisation dans l'alcool de cet ester donne un corps fondant à 148° qui est la température de fusion de l'ester para-bromo-phénacyle de l'acide oxy-iso-butyrique et un autre fondant à 67° .

Ce dernier est purifié par chromatographie sur alumine neutre. On obtient un ester fondant à 68° qui est la température de fusion de l'ester para-bromo-phénacyle de l'acide isovalériannique. Un mélange avec ce dernier ne produit aucun abaissement du point de fusion et une analyse a donné les résultats suivants :

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$ p. 100 : C, 52,18; H, 5,05. — Tr. : C, 52,15; H, 5,11.

α -DIMÉTHYL. α' -ISOBUTYL. β' -CÉTOTÉTRAHYDROFURANE :

Dinitro-2,4 phénylhydrazone. F. : 99° - 100° .

Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4$ p. 100 : C, 54,81; H, 6,32; N, 16,04. — Tr. : C, 54,98; H, 6,34; N, 16,15.

DEUXIÈME PARTIE

Hydrogénation complète du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7.

— 10 g du glycol sont dissous dans l'alcool à 95° . On hydrogène en présence de 1 g de nickel de Raney. Le corps fixe l'hydrogène avec une vitesse constante : $4\ 000\text{ cm}^3$ en 30 minutes. Puis la vitesse diminue brusquement et l'absorption s'arrête au bout de 4 heures $1/2$ quand le corps a fixé $5\ 350\text{ cm}^3$.

On sépare le catalyseur par filtration et on évapore le solvant sous pression réduite. Le corps solide obtenu fond à 88° - 89° . Recristallisé dans le benzène il fond à 89° - 90° .

Poids après recristallisation : 9,2 g.

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ p. 100 : C, 68,96; H, 12,64. — Tr. : C, 68,96; H, 12,77.

Hydrogénation partielle du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7.

— 1. **Hydrogénation en présence du palladium de Lindlar.** — Ce catalyseur, constitué par du palladium sur CO_3Ca , partiellement empoisonné par l'acétate de plomb, a été préparé suivant la méthode indiquée par Lindlar.

a) ESSAI DE FIXATION DE 2 H. — 10 g de glycol sont dissous dans l'alcool ; on ajoute 0,75 g de catalyseur et $0,5\text{ cm}^3$ de quinoléine.

Les $1\,330\text{ cm}^3$ d'hydrogène correspondant à la fixation de 2 H sont fixés en 1 heure $1/4$ à vitesse constante. Le solvant est évaporé sous vide et on épuise le résidu par l'éther de pétrole bouillant; 5,3 g de produit restent insolubles. Ce résidu s'identifie avec le glycol initial.

L'éther de pétrole évaporé laisse un résidu huileux de 4,4 g qui distille à $81^\circ\text{--}84^\circ$ sous $2/10$ de millimètre.

b) FIXATION DE 4 H. — On opère sur 10 g de glycol dissous dans l'alcool. On arrête l'hydrogénation quand le corps a fixé $2\,660\text{ cm}^3$ d'hydrogène. La vitesse, d'abord constante, diminue progressivement après fixation de 2 H.

Le solvant est chassé sous vide et on observe la formation de paillettes dans le liquide. On obtient le lendemain un liquide pâteux que l'on essore. On recueille sur le filtre 1,8 g de paillettes que l'on lave avec de l'éther de pétrole. Très peu solubles dans l'eau à froid, elles sont recristallisées dans ce solvant. F : $139^\circ\text{--}140^\circ$.

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ p. 100 : C, 70,54; H, 10,66. — Tr. : C, 70,84; H, 10,85.

Spectre ultra-violet : maximum d'absorption pour $\lambda = 235\text{ m}\mu$; $\varepsilon = 22\,400$.
Spectre infra-rouge (fig. 4).

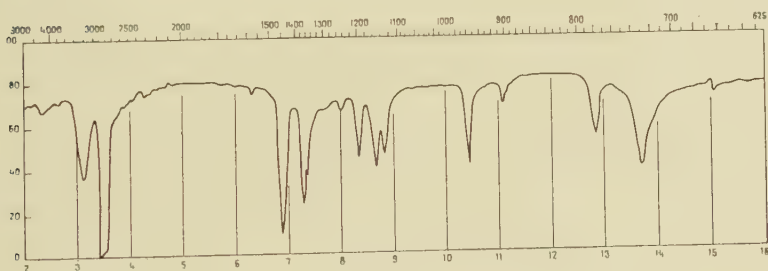


Fig. 4. — Spectre infra-rouge de VII (Suspension Nujol).

Le filtrat est un liquide sirupeux jaune pâle pesant 7 g (70 p. 100) (VIII).

$\text{Eb}_{2/10} = 81^\circ\text{--}84^\circ$; $\text{Eb}_{12} = 123^\circ\text{--}125^\circ$; $n_D^{20} = 1,480$.

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ p. 100 : C, 70,54; H, 10,66. — Tr. : C, 70,56; H, 10,58.

Spectre ultra-violet : maximum d'absorption pour $\lambda' = 227\text{ m}\mu$,
 $\varepsilon = 4\,580$.

Spectre infra-rouge (fig. 5).

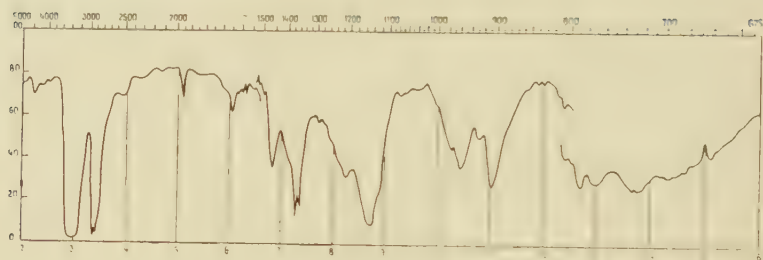


Fig. 5. — Spectre infra-rouge de VIII.

c) FIXATION DE 6 H. — On opère sur 20 g de glycol ; 1 g de catalyseur ; 1 cm³ de quinoléine. Le corps fixe régulièrement le volume d'hydrogène correspondant à 2 H, puis la vitesse d'hydrogénation diminue constamment. L'hydrogénation s'arrête quand le corps a fixé 8 000 cm³ correspondant à la fixation de 6 H. Le solvant est évaporé sous pression réduite et on obtient un corps solide qui est dissous dans l'eau tiède.

1° Par refroidissement on obtient un précipité cristallin fondant à 56°-57°. Déshydratés à 70° sous pression réduite ces cristaux donnent 3 g d'un corps fondant à 85°-86°.

Calculé pour C₁₀H₂₀O₂ p. 100 : C, 69,72 ; H, 11,70. — Tr. : C, 69,77 ; H, 11,87.

Spectre ultra-violet : aucune absorption.

Spectre infra-rouge (fig. 6).

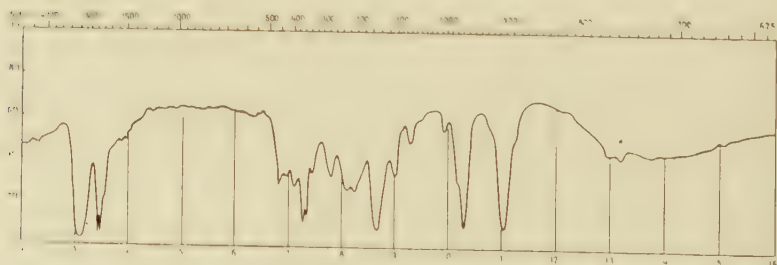


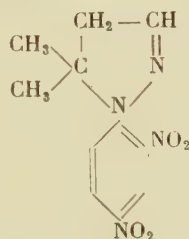
Fig. 6. — Spectre infra-rouge de IX.

Dégradation : le corps est soumis à l'ozonolyse. L'ozonide décomposé par une solution concentrée de bisulfite de sodium donne un

abondant précipité cristallin sur lequel on fait agir à chaud le sulfate de dinitro-2,4 phénylhydrazine.

Le précipité rouge formé est recristallisé dans l'alcool, chromatographié sur alumine et recristallisé dans l'alcool.

L'analyse du corps obtenu correspond à la pyrazoline de formule :



qui est le résultat de la déshydratation de la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'hydroxy- β -isovaléraldéhyde. F : 178°-179°.

Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ p. 100 : C, 50,00; H, 4,58. — Tr. : 49,81; H, 4,64.

2° La solution aqueuse obtenue d'autre part est évaporée sous pression réduite. Le corps obtenu est maintenu au dessiccateur où il cristallise partiellement. On recristallise dans l'éther de pétrole. Le produit obtenu fond mal vers 45° et pèse 14 g.

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ p. 100 : C, 69,72; H, 11,70. — Tr. : C, 70,09; H, 11,67.

Le corps est absolument transparent dans l'ultra-violet.

Spectre infra-rouge (fig. 7).

L'ozonolyse, conduite comme pour le corps précédent, conduit à la même pyrazoline.

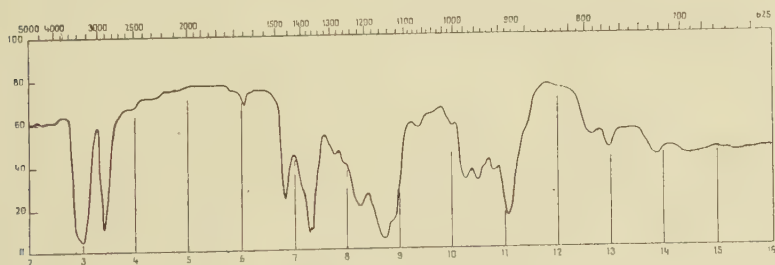


Fig. 7. — Spectre infra-rouge de X.

3° Enfin, l'évaporation de l'éther du filtrat donne 2 g d'un liquide sirupeux. $\text{Eb}_{12} = 123^\circ\text{-}125^\circ$; $n_D^{20} = 1,480$.

Ce corps s'identifie par ses constantes avec le diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7.

II. Hydrogénation en présence du palladium sur sulfate de baryum.

— On opère sur 20 g. En arrêtant l'hydrogénation après absorption de 2 660 cm³, correspondant à la fixation de 2 H, on obtient, après évaporation du solvant, un corps qui, recristallisé dans le benzène, pèse 11,7 g et s'identifie avec le corps initial. Le filtrat pèse 6,8 g et cristallise partiellement.

En opérant sur la même quantité de glycol et en arrêtant l'hydrogénation après fixation de 4 H on obtient un corps pâteux que l'on essore. Le solide obtenu, recristallisé dans le benzène puis dans l'eau pèse 3 g et fond à 130°-131°, température de fusion du glycol initial.

Dans le filtrat on observe, au bout de quelques jours, une nouvelle cristallisation. Le corps pâteux que l'on obtient est étendu sur des plaques poreuses. On recueille sur ces plaques 9 g d'un corps solide qui, recristallisé dans l'éther anhydre, fond vers 45° et doit être constitué par le diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7.

Enfin, par fixation de 6 H, on obtient, en opérant comme dans le cas du palladium de Lindlar, 20 p. 100 de l'isomère fondant à 85°-86° et 65-70 p. 100 de l'isomère cis.

TROISIÈME PARTIE

Semi-déshydratation du diméthyl-2,7 octane diol-2,7. — 10 g du glycol sont chauffés en présence de 1,5 g d'acide oxalique sec sous 13 mm à la température de 150°. La température de distillation monte rapidement jusqu'à 92° où elle se stabilise, puis elle descend en fin d'opération.

Le distillat est séché et redistillé sous 13 mm. On obtient 2 g de produit de tête à odeur terpénique, constitué par le produit de déshydratation complète, puis 5,9 g d'alcool éthylnique distillant à 93°-94°.

Rendement : 65 p. 100.

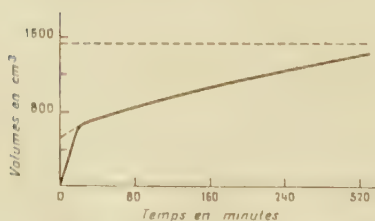


Fig 8 Courbe d'hydrogénation du mélange XI, XII.

Calculé pour C₁₀H₂₀O p. 100 :
C, 76,86; H, 12,90. — Tr. :
C, 76,45; H, 12,90.

$n_D^{20} = 1,449$; odeur agréable.

Spectre Raman. — 1 311 (2),
1 384 (2), 1 446 (5), 1 656 (5),
1 679 (7).

Hydrogénation : 10,5 g en solution dans l'alcool sont hydrogénés en présence de nickel de Raney. Le corps

absorbe régulièrement 450 cm^3 , puis la vitesse d'hydrogénation diminue brusquement. Le volume total absorbé est 1510 cm^3 égal à celui calculé pour la fixation de 2 H.

Spectre infra-rouge : la figure 9 représente le spectre du mélange XI, XII. Il présente les raies :

1680 cm^{-1} : vibration $\begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$

1655 cm^{-1} : vibration $\diagup \text{C} = \text{CH}_2$

882 cm^{-1} : vibration en dehors du plan $\diagup \text{C} = \text{CH}_2$

832 cm^{-1} : vibration en dehors du plan $\begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$

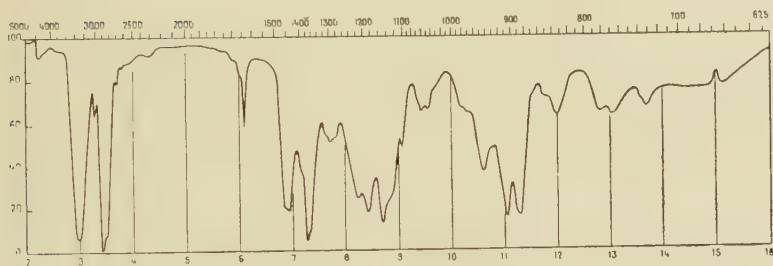


Fig. 9. — Spectre infra-rouge du mélange XI, XII.

Le mélange est ensuite hydrogéné jusqu'au changement de la vitesse d'hydrogénation. Le produit est distillé sous 13 mm. On élimine les produits de tête ; le reste distille à 93° - 94° . Son spectre infra-rouge présente avec la même netteté les raies 1680 cm^{-1} et 832 cm^{-1} , mais les raies 1655 cm^{-1} et 882 cm^{-1} ont presque totalement disparu (fig. 10).

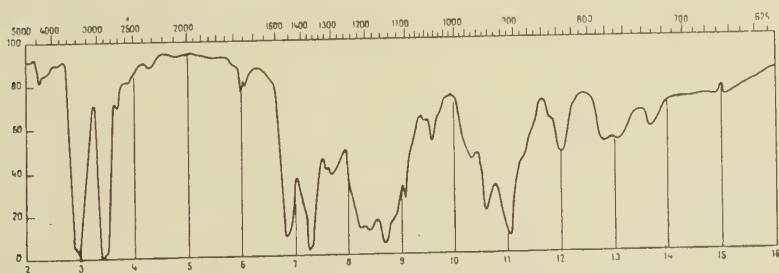


Fig. 10. — Spectre infra-rouge de XI et traces de XII.

Ozonolyse : on recherche l'aldéhyde formique dans l'eau du flacon laveur. L'action de la dimédone donne un précipité cristallin. F : 183°. L'ozonide détruit par la glace est neutralisé par une solution diluée de soude. On distille un tiers du liquide et dans le distillat on caractérise l'acétone par le nitroprussiate de sodium et par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone. F : 128°.

Dosage de C = CH₂ par micro-ozonolyse : 6,6 mg (4,2.10⁻³ moles) sont dissous dans un mélange de 3 parties d'acétate d'éthyle et 2 parties d'acide acétique (3 cm³). On soumet à l'action de l'ozone pendant 3 minutes et on coule dans un mélange de 30 cm³ de réactif de Bohle, 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 45 cm³ l'eau. On complète à 100 cm³ avec de l'eau.

On procède d'autre part à l'ozonolyse dans 3 cm³ du même solvant d'un poids sensiblement égal d'un corps témoin de constitution analogue mais n'ayant pas de groupement terminal = CH₂. On a pris le diméthyl-2,7 octanol-2.

Enfin, dans des fioles de 10 cm³, on met 9 cm³ de réactif (réactif de Bohle + HCl + eau), 0,3 cm³ de la deuxième ozonolyse et respectivement 0,2; 0,3, 0,4 cm³, etc. d'une solution titrée d'aldéhyde formique N/500. On complète à 10 cm³.

Au bout de 5 heures on compare les teintes : la mesure a été faite photoélectriquement en utilisant une longueur d'onde de 0,6 μ . On trouve que la proportion de la forme contenant le groupement = CH₂ représente 27 p. 100 du mélange.

DIMÉTHYL-2,7 OCTANOL-2 :

Eb₁₁ = 86°; n_D^{20} = 1,431.

Calculé pour C₁₀H₂₂O p. 100 : C, 75,88; H, 14,01. — Tr. : C, 75,67; H, 13,94.

Déshydratation : 11,3 g sont chauffés à 160° pendant 1 heure avec 1,7 g d'acide oxalique sec. On distille, sèche et redistille sous 753 mm. On obtient 8 g distillant à 158°-160°. Rendement : 80 p. 100. n_D^{20} = 1,428.

Calculé pour C₁₀H₂₀ p. 100 : C, 85,63; H, 14,37. — Tr. : C, 85,49; H, 14,44.

Sur ce produit de déshydratation sont effectuées les opérations suivantes.

Spectre infra-rouge (fig. 11).

Micro-ozonolyse : donne 28 p. 100 de la forme méthylénique.

Semi-micro-hydrogénation : 0,546 g sont hydrogénés en présence du nickel de Raney. Le corps absorbe rapidement 25 cm³, puis la vitesse d'hydrogénation diminue brusquement. L'hydrogénation cesse

quand le corps a fixé en tout 90 cm³ (volume théorique correspondant à 2 H : 87 cm³).

Le résultat de l'hydrogénation totale bout à 160°-161°, sous 763 mm. $n_D^{20} = 1,415$.

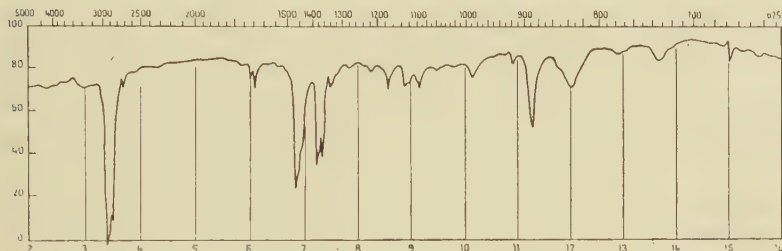


Fig. 11. — Spectre infra-rouge du mélange XIV, XV.

Déshydratation complète du diméthyl-2,7 octane diol-2,7. — 10 g du glycol sont chauffés pendant 3 heures en présence de 1,5 g d'acide oxalique à 150°-160°. On distille, sèche et redistille sous 16 mm.

On obtient 6,3 g distillant à 55°-57°. $n_D^{20} = 1,450$. Rendement : 80 p. 100.

Calculé pour $C_{10}H_{18}$ p. 100 : C, 86,95; H, 13,04. — Tr. : C, 86,90; H, 13,22.

Micro-ozonolyse : donne 47 p. 100 équivalent d'aldéhyde formique. Spectre infra-rouge (fig. 12).

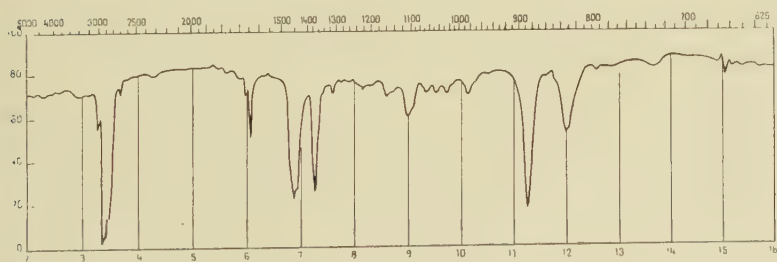


Fig. 12 — Spectre infra-rouge du résultat de la déshydratation complète du diméthyl-2,7 octane diol-2,7.

Semi-déshydratation du diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7. — 1° **Semi-déshydratation du cis.** — 10 g du glycol sont chauffés vers 120°-130°, en présence de 1,5 g d'acide oxalique sec sous un vide de 13 mm. Le

liquide qui distille est séché et redistillé sous 15 mm. Faibles produits de tête. On recueille, entre 65° et 67°, 5.7 g d'un liquide odorant. Rendement : 60 p. 100. $n_D^{20} = 1,460$.

Calculé pour $C_{10}H_{18}O$ p. 100 : C, 77,86; H, 11,76. — Tr. : C, 77,72; H, 11,69.

Hydrogénation : 0.425 g de ce dernier corps sont mis dans 5 cm³ d'alcool et hydrogénés en présence de platine. L'hydrogénation s'arrête quand le corps a fixé 125 cm³ volume théorique pour 4 H : 123 cm³).

Spectre ultra-violet : maximum d'absorption pour $\lambda = 237 \text{ m}\mu$: $\epsilon = 1060$ et pour $\lambda = 279 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 883$.

Spectre infra-rouge (fig. 13),

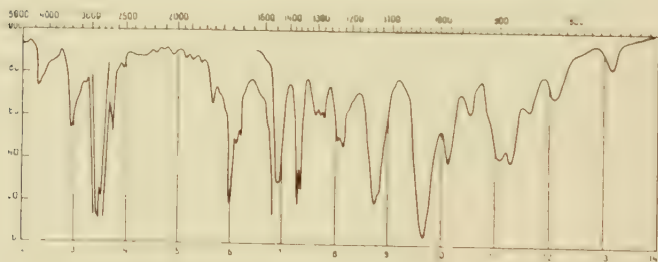


Fig. 13. — Spectre infra-rouge du mélange XX, XXI.

2° **Semi-déshydratation du trans.** — 7 g du glycol sont chauffés à 170° sous 50 mm en présence de 1 g d'acide oxalique. Le produit qui distille est séché et redistillé sous 18 mm. On n'observe pas de palier et on recueille la fraction qui passe entre 90° et 95°. On obtient 2.6 g. Rendement : 40 p. 100.

Calculé pour $C_{10}H_{18}O$ p. 100 : C, 77,86; H, 11,76. — Tr. : C, 78,02; H, 11,85.

Spectre ultra-violet : maxima d'absorption pour $\lambda = 237 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 14160$ et $\lambda = 280 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 4840$.

Spectre infra-rouge (fig. 14).

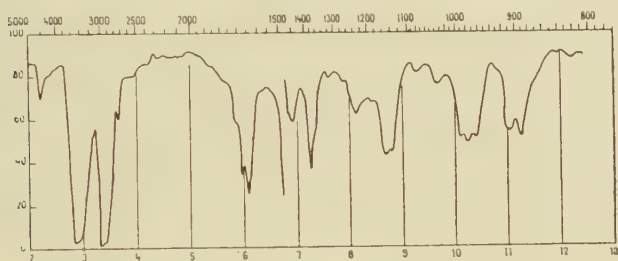


Fig. 14. — Spectre infra-rouge du résultat de la semi-désydratation du trans diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7.

DIMÉTHYL-2,7 OCTATRIÈNE-2,4,6. — On utilise le mélange d'isomères obtenu par fixation de 4 H sur le diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7.

3 g de ce corps sont mis en suspension dans l'éther anhydre. On ajoute par petites portions et en agitant 3 g de P_2I_4 .

Au bout de 10 minutes on ajoute une solution de potasse, puis d'hyposulfite. On extrait à l'éther, sèche et distille sous 16 mm. Le corps passe entre 70° et 75° . $n_D^{20} = 1,475$.

Calculé pour $C_{10}H_{16}$ p. 100 : C, 88,16; H, 11,84. — Tr. : C, 86,72; H, 11,78.

Ces résultats médiocres peuvent être attribués au fait que ce corps est très oxydable.

Spectre infra-rouge (fig. 15).

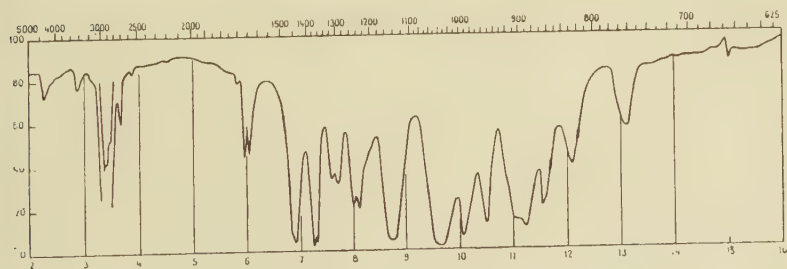


Fig. 15. — Spectre infra-rouge du diméthyl-2,7 octatriène-2,4,6.

DIMÉTHYL-2,7 OCTATÉTRAÈNE-1,3,5,7. — 17 g de diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7 sont mis dans un tricol avec 50 cm³ de pyridine. Refroidir avec un mélange de glace et de sel. Mélanger d'autre part en refroidissant, 36 g de POCl₃ et 100 cm³ de pyridine. Cette solution est lentement ajoutée à la première en agitant et en maintenant la température au-dessous de + 10°. On opère en présence de traces d'hydroquinone et dans atmosphère d'azote. Il y a formation d'un précipité abondant. On ajoute lentement de l'eau glacée jusqu'à dissolution du précipité. On extrait à l'éther, lave par une solution de HCl, puis de CO₃NaH et enfin par l'eau. On distille dans atmosphère d'azote ; on recueille la fraction qui, sous 17 mm, passe entre 70° et 75. $n_D^{20} = 1,490$.

Spectre ultra-violet : présente trois raies à 271, 281 et 290 mμ, la raie centrale étant nettement la plus intense ($\epsilon = 7,400$).

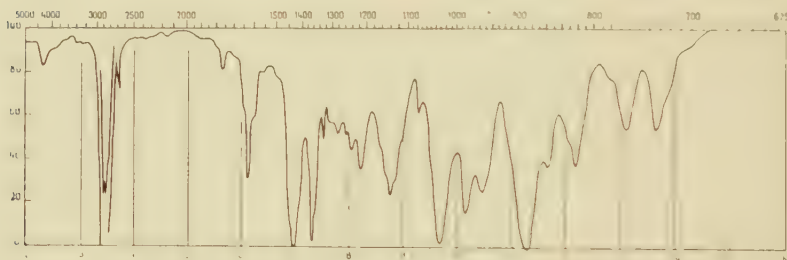


Fig. 16. — Spectre infra-rouge du diméthyl-2,7 octatétraène 1,3,5,7.

CONCLUSION

Ce travail n'a pas eu la prétention d'étudier l'ensemble des propriétés d'un glycol diacétylénique conjugué symétrique ; il a toutefois montré que, par des techniques classiques et très simples, ce corps pouvait donner des réactions intéressantes.

1° L'étude de l'hydratation a montré que, dans ce cas, la triple liaison conjuguée donnait une α -dicétone ; celle-ci, par déshydratation, fournit un composé furofurannique. Il est fort probable que cette réaction puisse se généraliser et permette de préparer un certain nombre de corps de cette série.

L'hydrogénation partielle de ce composé furofurannique produit l'ouverture de l'un des cycles et pourrait constituer un procédé intéressant de préparation des cétofuranes éthyléniques.

2° L'hydrogénation catalytique, effectuée en présence de catalyseurs sélectifs, a permis de fixer 4, 6 ou 8 atomes d'hydrogène et de préparer des glycols diéthyléniques, éthyléniques ou saturé, généralement sous forme d'un mélange d'isomères dont la plupart ont été séparés.

3° La déshydratation des corps précédents s'est révélée intéressante : la semi-déshydratation a conduit à des alcools non saturés très voisins des alcools pseudo-terpéniques ; la déshydratation totale a permis d'obtenir le triène et le tétraène symétriques.

Si ces résultats sont intéressants sur le plan théorique, ils ne le sont pas moins sur le plan pratique car je pense avoir montré que le méthylbutynol, corps dont la préparation est très aisée, doit être une excellente matière première de synthèse.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La résonance magnétique nucléaire.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 novembre 1956.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

